

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05041212 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 02 . 93**

(51) Int. Cl

**H01M 4/52**

**H01M 10/30**

(21) Application number: **03194923**

(22) Date of filing: **08 . 07 . 91**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **IKOMA MUNEHISA  
AKUTSU TOKUKATSU  
ENOKIDO MASAFUMI  
YOSHII FUMIHIKO  
KAIYA HIDEO  
TSUDA SHINGO**

**(54) NICKEL HYDROXIDE ACTIVE MATERIAL AND  
POSITIVE NICKEL ELECTRODE AND ALKALINE  
STORAGE BATTERY USING SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve active material utilization factor of nickel hydroxide powder in the early stage of charge and discharge, and improve self charge and discharge characteristic, cycle life performance at a low temperature, and the like by forming nickel hydroxide powder into the form of balls, and further containing at least one kind out of a group composed of Cd, Ca, Zn,

Mg, Fe, Co, and Mn in the nickel hydroxide powder.

CONSTITUTION: Nickel hydroxide active material powder is in the form of balls, contains 1-7 percentage by weight of at least one kind out of a group composed of Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co, and Mn, and constitutes particles which are aggregate of a large number of  $0.1\mu\text{m}$  or less of primary particles. And 20-70 % of the total space volume is the space volume having  $30\text{\AA}$  or more of pare radius.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-41212

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 01 M 4/52  
10/30

識別記号

府内整理番号  
8520-4K

Z 7179-4K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平3-194923

(22)出願日

平成3年(1991)7月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 生駒 宗久

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 阿久津 徳勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 榎戸 雅史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鋤治 明

最終頁に続く

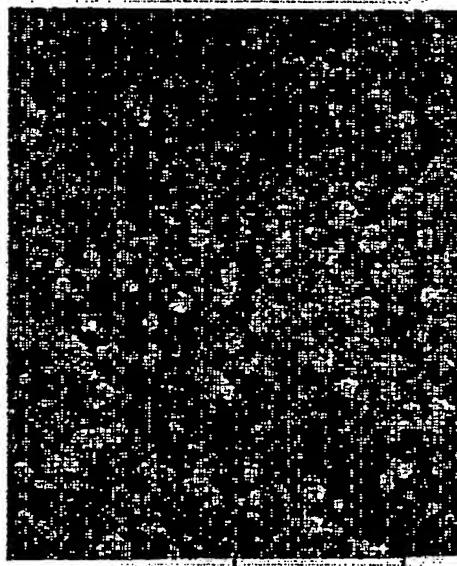
(54)【発明の名称】 水酸化ニッケル活物質およびニッケル正極とこれを用いたアルカリ蓄電池

## (57)【要約】

【目的】 水酸化ニッケル粉末を球状とし、さらにCd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co及びMnからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル粉末中に含有させることにより、水酸化ニッケル粉末の充放電初期の活物質利用率を向上させ自己充放電特性、低温でのサイクル寿命特性等を向上させる。

【構成】 水酸化ニッケル活物質粉末は、球状を呈していてCd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co及びMnからなる群のうちの少なくとも一種を1~7wt%を含み、0.1 $\mu$ m以下の一次粒子が多数集合した粒子で、30Å以上の細孔半径をもつ空間体積が全空間体積の20~70%である。

## 国際代理算算



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】電池活性物質としての水酸化ニッケル活性物質粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活性物質粉末に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%であることを特徴とする水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 2】水酸化ニッケル活性物質粉末は球状である請求項1記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 3】活性物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項1記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 4】活性物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上である請求項1記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 5】活性物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項1記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 6】活性物質粉末は、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより、水酸化ニッケルの生成における反応pHを制御して得られた粒子である請求項1記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 7】反応pHが11.3±0.2である請求項6記載の水酸化ニッケル活性物質。

【請求項 8】水酸化ニッケル粉末を主成分とし、前記水酸化ニッケル粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活性物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末とコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とから構成されていることを特徴とするニッケル正極。

【請求項 9】重量比で水酸化ニッケル：コバルト：水酸化コバルト：酸化亜鉛および／又は酸化カドミウム：カドミウムおよび／又は亜鉛=100：4～18：0～10：0～10：0～10の割合である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 10】3次元多孔体は、発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 11】平板がニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 12】水酸化ニッケル活性物質粉末は、窒素ガス

の吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 13】水酸化ニッケル活性物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上の球状粒子である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 14】水酸化ニッケル活性物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 15】発泡状ニッケル多孔体は、その面密度が200～700g/m<sup>2</sup>である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 16】活性物質粉末が硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより、水酸化ニッケルの生成における反応pHを制御して得られた粒子である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 17】反応pHが11.3±0.2である請求項16記載のニッケル正極。

【請求項 18】撥水性を有する粉末を含有している請求項8記載のニッケル正極。

【請求項 19】ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主とする負極かあるいは酸化カドミウムを主とする負極と、アルカリ電解液と、セバレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板とからなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活性物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4であり、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0～2.0cm<sup>3</sup>/Ahであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 20】ニッケル正極は重量比で、水酸化ニッケル：コバルト：水酸化コバルト：酸化亜鉛および／又は酸化カドミウム：カドミウムおよび／又は亜鉛=100：4～18：0～10：0～10：0～10の割合である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 21】3次元多孔体が、発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 22】平板が、ニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項19記載のアルカリ蓄電

池。

【請求項23】発泡状ニッケル多孔体は、その面密度が200～700g/m<sup>2</sup>である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項24】ニッケル正極は、撥水性を有する粉末を含有している請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項25】水酸化ニッケル活物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上の粒子である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項26】水酸化ニッケル活物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項27】水酸化ニッケル活物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項28】水酸化ニッケルが、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより生成され、水酸化ニッケルの生成反応における反応pHを制御して得られた粒子である請求項19項記載のアルカリ蓄電池。

【請求項29】水酸化ニッケルの生成反応における反応pHが、11.3±0.2である請求項28記載のアルカリ蓄電池。

【請求項30】アルカリ電解液が、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムのうちの少なくとも一種と水酸化リチウムからなる請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項31】水酸化リチウム(LiOH)が電解液中に10g/l以上含有されている請求項30記載のアルカリ蓄電池。

【請求項32】アルカリ電解液中に亜鉛酸イオンが存在する請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項33】セパレータはスルホン化処理を施した不織布である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項34】封口板に設けた安全弁の弁作動圧が5～30kg/cm<sup>2</sup>である封口板を備えている請求項19記載のアルカリ蓄電池。

#### 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、正極にニッケル酸化物、負極に電気化学的に水素の吸収放出反応が可能な水素吸蔵合金、カドミウムあるいは亜鉛を用いたアルカリ蓄電池に関し、詳しくはそのニッケル酸化物(水酸化ニッケル)と正極特性の改良に関するものである。

【従来の技術】現在実用化されている鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池(以下、ニカド電池と記す)は、ポータブル機器に幅広く使用されている。鉛蓄電池は安価ではあるが、一般に単位重量当たりのエネルギー密度(Wh/kg)が低く、サイクル寿命等に課題があり、小型軽量のポータブル機器の電源としては好適とは言えない。一方、ニカド電池は、鉛蓄電池に比べ単位重量および体積当たりのエネルギー密度が高く、サイクル寿命等

の信頼性に優れているため、種々のポータブル機器用の電源として幅広く使用されている。しかしながら、ポータブル機器の高付加価値に伴い電池への負荷が増大するため、さらに高エネルギー密度の二次電池がポータブル機器用の電源として切望されている。ニカド電池の分野において、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池よりも30～60%高容量であるニカド電池が開発されている。また、ニカド電池よりもさらに高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池(焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上)が開発されている。これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、高多孔度(90%以上)の3次元の発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～450mAh/cm<sup>3</sup>であるのに対し、前記ニッケル正極のそれは500～630mAh/cm<sup>3</sup>である。ところが、発泡ニッケルやニッケル繊維多孔体中に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填した正極は、エネルギー密度が高いがサイクル寿命特性が低下するという問題がある。この原因は充電時に高体積のγ-NiOOHが正極に生成して正極を膨脹させ、セパレータ中に存在する電解液を吸収し、電池の内部抵抗を上昇させて放電容量が低下するためである。この問題点を解決するために、以下の方法が提案されている。

(1) 水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウム粉末を添加し、γ-NiOOHの生成を抑制する方法。

(2) 水酸化ニッケル粉末に亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛化合物の粉末を添加し充電時に生成するγ-NiOOHを抑制する方法(特開昭59-112574)。

(3) 水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法や、亜鉛やカドミウムを固溶体として3～10wt%添加し、且つ細孔半径が30Å以上の内部繊維細孔の発達を阻止し、さらに全空孔体積を0.05cm<sup>3</sup>/g以下に制御し、充電時に生成するγ-NiOOHを抑制する方法(特開昭61-104565、特開平2-30061、U.S.P.-4844999)。

【発明が解決しようとする課題】このような従来提案されている前記(1)および(2)の方法では、水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加することにより、γ-NiOOHの生成を抑制し、サイクル寿命特性を向上させているが、飛躍的に寿命特性は改善されない。特に、電池容量が増大、すなわち正極のエネルギー密度が向上するにしたがい、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末の添加効果は減少する。低温(0°C)雰囲気下では、600mAh/cm<sup>3</sup>のエネルギー密度を有する正極を用いたアルカリ蓄電池のサイクル寿命は、200サイクル程度である。この原因は、高エネルギー密度化にともない酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加するだけでは、γ-NiOOHの生成を抑制することは困難である。

ことを示唆している。したがって、活物質粉末の粒子構造あるいは結晶構造を改善する必要がある。また、前記(3)の方法では、従来から提案されている方法と同様に、水酸化ニッケル粉末の結晶内部にカドミウム酸化物、亜鉛やカドミウムを固溶体として存在させているため、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を水酸化ニッケルと混合する場合よりも充電時に生成する $\gamma$ -NiOOHは抑制され、サイクル寿命は向上する。しかし、30 Å以上の内部纖維細孔の発達を阻止しているため電解液が水酸化ニッケルの粒子内部に浸入しにくく、充放電初期の活物質利用率が70%程度と低い。また、電解液が水酸化ニッケル粒子内部に浸入しにくいため、水酸化ニッケル粒子内部で電解液の不均一化がおこり局部的に電流密度が増大し、 $\gamma$ -NiOOHが生成しやすくなる。その結果、低温(0°C)雰囲気下でのサイクル寿命は、300サイクル程度である。また、このような水酸化ニッケルを製造する工程において、硫酸アンモニウムを使用しているため、水酸化ニッケル粉末に不純物としてアンモニウムが存在し、このアンモニウムが電池の自己放電を促進させる。本発明はこのような課題を解決するもので、簡単な構成により、充放電初期の活物質利用率が高く、低温でのサイクル寿命特性や自己放電特性に優れた、水酸化ニッケル活物質とニッケル正極およびこれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明は、ニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt%含有し、0.1 μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30 Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%となるようにしたものである。この水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種を加えて3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着したニッケル正極である。さらに、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とするかあるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極はカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt%含有し、0.1 μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30 Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種を加えた粉末を支持し、導電性を付与する3

次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23~1.4であり、電池容量1 Ah当たりの電解液量は1.0~2.0 cm<sup>3</sup>/Ahに保った構成としたものである。

【作用】この構成により、すなわち、30 Å以上の細孔半径を有する空間体積を全空間体積に対して20~70%とすることにより、電解液の粒子内部への浸入が容易であり、電解液の粒子内部での偏在による $\gamma$ -NiOOHの生成が抑制される。さらに、0.1 μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であることと、電解液の粒子内部への浸入が容易であるため、充放電初期の活物質利用率が向上する。また、ニッケル正極としては本発明の水酸化ニッケル粉末にコバルトおよび水酸化コバルトを添加することで、活物質の利用率が向上し、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムのうちのいずれかを添加することでニッケル正極の膨脹が抑制され充放電サイクル寿命が向上する。したがって、本発明の水酸化ニッケル粉末と前記の添加物とを3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着することにより、エネルギー密度が高く、サイクル寿命特性に優れた正極が得られる。本発明の正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とするかあるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池においては、アルカリ電解液の比重を1.23~1.4にすることで水酸化ニッケルに対するプロトンの供給が容易になり、初期の充放電効率が向上する。また、電解液量を1.0~2.0 cm<sup>3</sup>/Ahとすることにより、正極と負極およびセパレータ中に電解液を適切に分布させることができ、優れたサイクル寿命を有するアルカリ蓄電池が得られることとなる。

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。

(実施例1) 本実施例に用いた水酸化ニッケル粉末は、以下のように作成した。水酸化ニッケル粉末は水酸化ニッケル中にコバルトおよび亜鉛がそれぞれ0.3wt%および3.5wt%固溶体として含有した組成とした。硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とを所定の割合で水に溶解させ、ニッケルとコバルトと亜鉛の各イオンが溶解した混合水溶液を作成した。次に、この混合水溶液と水酸化ナトリウムを反応槽に一定量供給しながら温度を35°C、pHを11.3と一定に保ち、激しく攪拌を行い、0.1 μm以下の一次粒子を作成し、この粒子を核にしながら一次粒子が無数に集合した水酸化ニッケルを連続的に作成した。この水酸化ニッケル粉末を、水酸化ナトリウムや硫酸ニッケル等の金属塩を除去するために50°Cの水中で水洗し、80°Cで乾燥を行い水酸化ニッケル粉末を作成した。この方法によると、アンモニウムにより錯体を生成することなしに連続的に水酸化ニッケルを製造することが可能である。次に、前記と同様な方法で反応槽のpHのみを11.0, 11.1, 11.1, 1

1. 5 および 11. 6 に変化させ、連続的に水酸化ニッケル粉末を作成した。図 1 に示したように、これらの作成した水酸化ニッケル粉末は、一次粒子径は 0. 1  $\mu\text{m}$

以下である。次に、種々の pH 条件で作成した水酸化ニッケルの物性を (表 1) に示す。

【表 1】

No.	反応 pH	細孔径分布範囲 / Å	タップ 密度 g/cm <sup>3</sup>	平均粒子径 $\mu\text{m}$	比表面積 m <sup>2</sup> /g	空間体積比 %	全空間体積 cm <sup>3</sup> /g
A	11.0	10~200	2.3	10.6	8.6	17	0.01
B	11.1	10~200	2.2	15.4	13.7	68	0.017
C	11.3	10~200	2.1	13.3	18.3	43	0.02
D	11.5	10~200	1.9	8.5	22.9	25	0.04
E	11.6	10~200	1.8	6.8	25.6	78	0.06

(表 1) の空間体積比は細孔半径が 10~200 Å の全空間体積に対する 30 Å 以上の空間体積の割合である。また、原子吸光分析により No. A~E の水酸化ニッケル粉末中に含まれる Zn および Co を分析した結果、Zn は 3.45 wt% Co は 0.32 wt% 含有されている。なお、10 Å 以下の細孔分布は窒素ガスの吸着による方法では測定が困難であり、実際には 10 Å 以下の細孔を有する空間は存在するものと考えられる。また、タップ密度は重量 A g の 2.0 cc のメスシリンダーに水酸化ニッケル粉末を充填し、200 回タッピング後、メスシリンダーの重量 (水酸化ニッケル粉末を含む) B g と水酸化ニッケルの体積 D cc を測定し、次式により求めた。タップ密度 = (B - A) / D

次に、これらの No. A~E の 5 種類の水酸化ニッケル粉末を用いて以下の方法で正極を作成した。水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末を重量比で 100 : 7 : 5 の割合で混合し、これに水を加えて練合しペースト状にした後、支持体である多孔度 9.5%、面密度 300 g/m<sup>2</sup> の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、フッ素樹脂粉末が分散した水溶液に浸漬した。この後再度乾燥後、所定の寸法に切断して 1400 mAh の容量を有するニッケル正極を作成した。負極は以下の方法で作成した。合金組成は MmNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.7</sub>MnO<sub>4</sub>Al<sub>0.3</sub> (Mm はミッシュメタルで希土類元素の混合物) とした。希土類元素の混合物であるミッシュメタル Mm と Ni, Co, Mn, Al の各試料をアーカー炉に入れて、10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> torr まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気下の減圧状態でアーカー

放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために真空中、1050°C で 6 時間熱処理を行った。得られた合金塊を粗粉碎後、湿式ボールミルを用いて平均粒子径 20  $\mu\text{m}$  の粉末を得た。この粉末を 80°C の 7.2 mol/L 水酸化カリウム水溶液中で 1 時間搅拌しながら処理を施した後、合金粉末から水酸化カリウムを除去するために水洗を行い、乾燥することにより負極に用いる水素吸蔵合金粉末を得た。この水素吸蔵合金粉末に水とカルボキシメチルセルロース (CMC) を加えてペースト状にし、多孔度 9.5% の発泡状ニッケル多孔体へ充填、乾燥、加圧後、所定の寸法に切断し、水素吸蔵合金負極を作成した。セパレータはポリプロピレンとポリエチレンとからなる不織布をスルホン化したスルホン化セパレータを用いた。上記のように作成した負極 1 と正極 2 をセパレータ 3 を介して渦巻き状に旋回し、負極端子を兼ねるケース 4 に挿入した。その後、比重が 1.30 である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウムを 2.0 g/L 溶解したアルカリ電解液を 2.4 cm<sup>3</sup> 注液して、正極端子 5 と安全弁 6 を備えた封口板 7 によりケース 4 を封口し、正極で電池容量を規制した 1400 mAh の容量をもつ 4/5 A サイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池を構成した。作成した電池の構造を図 2 に示した。図中、8 は絶縁ガスケット、9 は正極 2 と封口板 7 を電気的に接続する正極集電体を示す。正極の水酸化ニッケルが異なる 5 種類 (上記 A~E に対応) の電池を図 2 と同様な構成で作成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケルの活物質利用率の試験を行った。20°C の環境下で 0.1 C mA の充電電流

で正極容量すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の150%充電し、1時間休止を行い、0.2CmA一定の放電電流で1.0Vまで連続放電を行った。この方法で充放電を5回繰り返し、各サイクルにおける活物質利用率を算出した。活物質利用率は以下の次

式で計算した。活物質利用率 = (1.0Vまでの放電容量 / 水酸化ニッケル理論容量) × 100

(表2)に、A～Eの水酸化ニッケルを用いた電池で活物質利用率を調べた結果を示す。

【表2】

No.	利 用 率 / %				
	1サイクル	2サイクル	3サイクル	4サイクル	5サイクル
A	80	82	85	85	85
B	90	92	94	95	95
C	93	95	98	98	98
D	92	94	97	97	97
E	95	93	90	88	86

(表2)から明らかなようにNo. Aの水酸化ニッケルの利用率は、1サイクル目が80%であり、5サイクル充放電を繰り返した後の利用率は85%である。この原因は30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して17%である。このことは比表面積が8.6m<sup>2</sup>/gで全空間体積が0.01cm<sup>3</sup>/gと小さいことに相関している。したがって、水酸化ニッケル粒子の細孔内部への電解液の浸入が困難であり、その結果、充放電反応に関与する有効な水酸化ニッケルが減少するため、1サイクル目の利用率が80%と低い。また、充放電サイクルを繰り返しても5%程度しか利用率は向上しない。No. Eの水酸化ニッケル粉末は空間体積比が78%で、比表面積が25.6m<sup>2</sup>/gおよび全空間体積が0.06cm<sup>3</sup>/gである。したがって、この水酸化ニッケル粉末中には電解液が十分含有することが可能であり、1サイクル目の利用率が95%と高い。しかし、タップ密度が1.8g/cm<sup>3</sup>と低いために充填性が低下し充填密度すなわち容量密度が低下する。以上のことから、水酸化ニッケルが10～200Åの細孔半径を有し、空間体積比が20～70%であれば優れた活物質利用率を示す。このような特性を有する球状水酸化ニッケルは反応pHを11.3±0.2の範囲に制御することにより得ることができる。なお、BET比表面積や細孔の空間体積は空間体積比に相関を有し、比表面積と空間体積をそれぞれ本発明のNo. B, C, Dに示した10～20m<sup>2</sup>/gと0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gになるように制御することが好ましい。また、水酸化ニッケル粉末のタップ密度や平均粒子

径は電極への充填性に重要であり、タップ密度が小さいと水酸化ニッケルの電極への充填密度すなわち容量密度が低下し、実質的な電池容量が低下する。平均粒子径は水酸化ニッケルを含有するペーストの粘性に関係し、適切な粒子径に制御することにより支持体への充填や塗着が可能となる。したがって、タップ密度と平均粒子径はそれぞれ1.9g/cm<sup>3</sup>以上と7～20μmが好ましい。

(実施例2) 水酸化ニッケル中にアンモニアが残留した場合にNo. Cと同様な構成の電池の自己放電特性がどのように変化するか調べるために、電池内にアンモニアを水酸化ニッケルに対して0.05～0.01wt%を含有するNo. C-1とC-2の電池をそれぞれ作成した。この他は実施例1のNo. Cと同様な電池構成条件とした。自己放電特性は以下の条件で試験を行った。20°Cの雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、1時間休止した後、0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(A)を計算により求めた。次に、20°Cの雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、充電状態で45°Cの環境下に14日間放置し、その後、20°Cの雰囲気下で0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(B)を計算により求めた。次に、自己放電特性を表す容量維持率を次式により求めた。容量維持率(%) = 放電容量(B) / 放電容量(A) × 100

(表3)に本発明のNo. Cの電池と比較例のNo. C-1, C-2の電池の自己放電特性を示す。

【表3】

No.	C	C-1	C-2
容量維持率%	75.2	5.0	15.3

(表3)の結果から明らかなように、アンモニアを含有した場合、高温で放置した場合の容量維持率は低下する。したがって、アンモニアの錯体を作成して水酸化ニッケルを製造する場合、水洗を十分におこなってもアンモニアが水酸化ニッケル粉末中に残留するため自己放電特性は低下する。一方、本発明の水酸化ニッケル粉末は

製造過程においてアンモニアを含有しないため優れた自己放電特性を示すこととなる。

(実施例3) 実施例1のNo. Cと同様な水酸化ニッケル粉末を用い、(表4)に示す組成(重量比)の正極を作成した。正極も実施例1と同様な方法で作成した。

【表4】

No.	水酸化ニッケル	コバルト	水酸化コバルト	酸化亜鉛
F	100	0	0	0
G	100	9	0	0
H	100	7	5	0
I	100	7	5	3

次に、No. F～Iの正極を用い実施例1で用いた負極と組合せ、実施例1と同じ電池を作成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケルの活物質利用率と充放電サイクル寿命の試験を行った。活物質利用率は、20°Cの環境下で0.1CmAの充電電流で正極容量すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の150%充電し、1時間休止を行い、0.2CmA一定の放電電流で1.0Vまで連続放電を行った。この方法で充放電を2回繰り返し、2サイクル目における活物質利用率を算出した。活物質利

用率は次式で計算した。活物質利用率 = (1.0Vまでの放電容量 / 水酸化ニッケル理論容量) × 100  
充放電サイクル寿命は、0°Cの環境下で1CmAの充電電流で1.3時間充電し、その後1CmAの放電電流で1.0Vまで連続放電を行った。この条件で充放電を繰り返し、初期の連続放電時間に対して60%まで放電時間が低下した時点をサイクル寿命とした。「表5」にNo. F～Iの活物質利用率とサイクル寿命の結果を示す。

【表5】

N o.	活物質利用率	サイクル寿命
F	82.3%	590サイクル
G	95.5%	525サイクル
H	95.0%	530サイクル
I	94.8%	750サイクル

実施例1で示した本発明の水酸化ニッケル粉末を用いた場合においても、(表4)に示した正極組成により活物質利用率や充放電サイクル寿命特性が異なる。No. Fの本発明の水酸化ニッケル粉末のみで正極を構成した場合、活物質利用率は82.3%と低い。一方、本発明の正極No. G～Iを用いた場合、活物質利用率は94.8～95.5%と優れた特性を示すことがわかる。本発明の水酸化ニッケルを用いた場合、利用率を向上させるためにはコバルトあるいは水酸化コバルトを水酸化ニッケルと共に存させることが必要である。なお、コバルトと水酸化コバルトの添加量は、実質的な放電容量の点から水酸化ニッケル粉末100重量部に対してそれぞれ4～18重量部、0～10重量部の範囲が好ましい。すなわち、コバルトが4重量部より低下すると利用率が低下し、実質的な放電容量が低下する。また、18重量部よりコバルト添加量が増大すると活物質利用率は95%以上と良好であるが、充填密度が低下するため実質的な放電容量が低下する。水酸化コバルトの添加量も同様な傾向を示すため、前記の範囲が好ましい。充放電サイクル寿命はNo. F～Iの正極組成であれば0℃の雰囲気下においても500回以上の充放電サイクルが可能である。酸化亜鉛を含有したNo. Iの正極を用いた場合、

サイクル寿命特性は750サイクルと非常に良好である。したがって、さらに優れた寿命特性を有するために酸化亜鉛を水酸化ニッケル粉末と共に存させることが必要である。添加量は、水酸化ニッケル100重量部に対して0～10重量部が適切であり、10重量部以上添加すると活物質利用率が90%以下に低下する。なお、酸化カドミウム・カドミウム・亜鉛等もサイクル寿命を向上させる同様な効果を示し、これらの添加量は、0～10重量部の範囲が好ましい。本実施例では、支持体に面密度が300g/m<sup>2</sup>の発泡状ニッケル多孔体を用いたが、面密度が200～700g/m<sup>2</sup>の範囲であれば同様な効果を示す。また、発泡状ニッケル多孔体の他に3次元多孔体の一種であるパンチングメタルや平板を用いても同様な効果を示す。

(実施例4) 実施例1のNo. Cの水酸化ニッケル粉末と実施例2のNo. Iの正極とを用い、電解液の比重と量を変化させて、実施例1と同様な電池を作成した。作成した電池のNo. と電解液の比重と液量との関係を

(表6)に示す。これらの電池を用いて実施例3と同じ条件で利用率およびサイクル寿命試験を行った結果もあわせて(表6)に示した。

【表6】

No.	電解液比重	電解液量	利用率	サイクル寿命
J	1. 20	2. 4cc	88. 2%	760サイクル
K	1. 23	2. 4cc	93. 5%	770サイクル
L	1. 30	2. 4cc	94. 8%	750サイクル
M	1. 40	2. 4cc	96. 0%	650サイクル
N	1. 43	2. 4cc	93. 2%	450サイクル
O	1. 30	1. 3cc	88. 2%	430サイクル
P	1. 30	1. 4cc	90. 1%	500サイクル
Q	1. 30	2. 0cc	93. 5%	700サイクル
R	1. 30	2. 8cc	94. 8%	800サイクル
S	1. 30	3. 0cc	95. 0%	600サイクル

No. J の電池は電解液比重が 1. 20 と低い場合、利用率は 88. 2% となり電池容量が低下する。また、電解液比重が 1. 43 と高い No. N の場合サイクル寿命が 450 サイクルと低下する。一方、No. K~M の場合は利用率が 93. 5~96% であり、サイクル寿命は 650~770 と優れた特性を示すことがわかる。したがって、電解液比重は No. K~M の電池の 1. 23~1. 40 の範囲が最適である。電解液量が 1. 3cc である No. O の電池は、本発明の水酸化ニッケルに対して液不足であるため、利用率およびサイクル寿命とも低下する。また、電解液量が 3. 0cc である No. S の電池は利用率が 95% と良好であるがサイクル寿命が 2. 8cc の場合よりも低下する。これは、電解液量が多量であるため 1 CmA の電流値で充電した場合、過充電時に正極から発生する酸素ガスの負極での吸収反応が低下し、安全弁からガスや電解液が漏液しサイクル寿命が低下する。No. P~R の電池容量は 1. 4Ah であるから Ah当たりの電解液量はそれぞれ 1. 0, 1. 43, 2.

である。以上のことから、アルカリ電解液の比重は 1. 23~1. 40 であり、電解液量は 1. 0~2. 0 cm<sup>3</sup>/Ah であることが好ましい。なお、電解液中に含有する水酸化リチウム (LiOH) は 10g/l 以下になると、放電電圧が著しく低下することから 10g/l 以上含有することが好ましい。本実施例では、負極に AB<sub>5</sub> 系水素吸蔵合金を用いた場合を示したがチタン系等の A-B, AB<sub>2</sub> 系水素吸蔵合金やカドミウム負極、亜鉛負極を用いても同様な効果が得られる。

【発明の効果】以上のように、本発明によればニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活物質粉末中に 1~7wt% 含有し、0.1 μm 以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30 Å 以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して 20~70% としたものである。さらに、水酸化ニッケル粉末を主成分とし、この水酸化ニッケル粉末を支

持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末とコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とから構成されているニッケル正極としたものである。また、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとこれらを挿入するケースと安全弁を備えた封口板からなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なく

とも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0～2.0cm<sup>3</sup>/Ahとしたアルカリ蓄電池である。以上のような簡単な構成により、水酸化ニッケル活物質の利用率と低温のサイクル寿命が向上し優れた容量と信頼性を有する水酸化ニッケル、ニッケル正極およびアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。また、粉末作成時にアンモニア等を使用しないため、自己放電特性に優れたアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

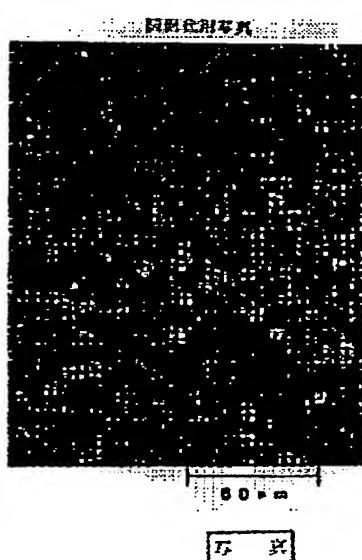
【図1】本発明で作成した球状水酸化ニッケル粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図2】本発明で作成したニッケル・水素蓄電池の断面図

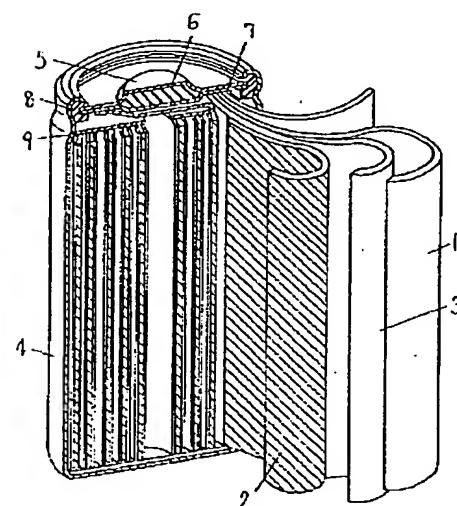
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 6 安全弁
- 7 封口板

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年7月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】水酸化ニッケル活物質およびニッケル正極とこれを用いたアルカリ蓄電池

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電池活物質としての水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活物質粉末に1～7wt%含有し、0.1μm以下的一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%であることを特徴とする水酸化ニッケル活物質。

【請求項2】水酸化ニッケル活物質粉末は球状である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項3】活物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項1記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項4】活物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項5】活物質粉末は、細孔の空間体積が0.01～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項1記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項6】活物質粉末は、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより、水酸化ニッケルの生成における反応pHを制御して得られた粒子である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項7】反応pHが11.3±0.2である請求項6記載の水酸化ニッケル活物質。

【請求項8】水酸化ニッケル粉末を主成分とし、前記水酸化ニッケル粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下的一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末とコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されていることを特徴とするニッケル正極。

【請求項9】重量比で水酸化ニッケル：コバルト：水酸

化コバルト：酸化亜鉛および/又は酸化カドミウム：カドミウムおよび/又は亜鉛=100:4～18:0～10:0～10:0～10の割合である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項10】3次元多孔体は、発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項11】平板がニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項12】水酸化ニッケル活物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項13】水酸化ニッケル活物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上の球状粒子である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項14】水酸化ニッケル活物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項8記載のニッケル正極。

【請求項15】発泡状ニッケル多孔体は、その面密度が200～700g/m<sup>2</sup>である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項16】活物質粉末が硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより、水酸化ニッケルの生成における反応pHを制御して得られた粒子である請求項8記載のニッケル正極。

【請求項17】反応pHが11.3±0.2である請求項16記載のニッケル正極。

【請求項18】撥水性を有する粉末を含有している請求項8記載のニッケル正極。

【請求項19】ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板とからなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下的一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20～70%である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4であり、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0～2.0cm<sup>3</sup>/Ahであることを特徴とするアルカ

リ蓄電池。

【請求項20】ニッケル正極は重量比で、水酸化ニッケル：コバルト：水酸化コバルト：酸化亜鉛および／又は酸化カドミウム：カドミウムおよび／又は亜鉛=100：4～18：0～10：0～10：0～10の割合である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項21】3次元多孔体が、発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項22】平板が、ニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項23】発泡状ニッケル多孔体は、その面密度が200～700g/m<sup>2</sup>である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項24】ニッケル正極は、撥水性を有する粉末を含有している請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項25】水酸化ニッケル活物質粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm<sup>3</sup>以上の粒子である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項26】水酸化ニッケル活物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m<sup>2</sup>/gである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項27】水酸化ニッケル活物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm<sup>3</sup>/gである請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項28】水酸化ニッケルが、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とにより生成され、水酸化ニッケルの生成反応における反応pHを制御して得られた粒子である請求項19項記載のアルカリ蓄電池。

【請求項29】水酸化ニッケルの生成反応における反応pHが、11.3±0.2である請求項28記載のアルカリ蓄電池。

【請求項30】アルカリ電解液が、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムのうちの少なくとも一種と水酸化リチウムからなる請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項31】水酸化リチウム(LiOH)が電解液中に10g/l以上含有されている請求項30記載のアルカリ蓄電池。

【請求項32】アルカリ電解液中に亜鉛酸イオンが存在する請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項33】セパレータはスルホン化処理を施した不織布である請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【請求項34】封口板に設けた安全弁の弁作動圧が5～30kg/cm<sup>2</sup>である封口板を備えている請求項19記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極にニッケル酸化

物、負極に電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金、カドミウムあるいは亜鉛を用いたアルカリ蓄電池に関し、詳しくはそのニッケル酸化物（水酸化ニッケル）と正極特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在実用化されている鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池（以下、ニカド電池と記す）は、ポータブル機器に幅広く使用されている。鉛蓄電池は安価ではあるが、一般に単位重量当たりのエネルギー密度（Wh/kg）が低く、サイクル寿命等に課題があり、小型軽量のポータブル機器の電源としては好適とは言えない。

【0003】一方、ニカド電池は、鉛蓄電池に比べ単位重量および体積当たりのエネルギー密度が高く、サイクル寿命等の信頼性に優れているため、種々のポータブル機器用の電源として幅広く使用されている。しかしながら、ポータブル機器の高付加価値に伴い電池への負荷が増大するため、さらに高エネルギー密度の二次電池がポータブル機器用の電源として切望されている。ニカド電池の分野において、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池よりも30～60%高容量であるニカド電池が開発されている。また、ニカド電池よりもさらに高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池（焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上）が開発されている。これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、高多孔度（90%以上）の3次元の発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～450mAh/cm<sup>3</sup>であるのに対し、前記ニッケル正極のそれは500～630mAh/cm<sup>3</sup>である。

【0004】ところが、発泡ニッケルやニッケル繊維多孔体中に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填した正極は、エネルギー密度が高いがサイクル寿命特性が低下するという問題がある。この原因は充電時に高体積のγ-NiOOHが正極に生成して正極を膨脹させ、セパレータ中に存在する電解液を吸収し、電池の内部抵抗を上昇させて放電容量が低下するためである。この問題点を解決するために、以下の方法が提案されている。

（1）水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウム粉末を添加し、γ-NiOOHの生成を抑制する方法。

（2）水酸化ニッケル粉末に亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛化合物の粉末を添加し充電時に生成するγ-NiOOHを抑制する方法（特開昭59-112574）。

（3）水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法や、亜鉛やカドミウムを固溶体として3～10wt%添加し、且つ細孔半径が30Å以上の内部繊維細孔の発達を阻止し、さらに全空孔体積を0.05cm<sup>3</sup>/g以下に制御し、充電時に生成するγ-NiOOHを抑

制する方法（特開昭61-104565、特開平2-30061、U.S.P.-4844999）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような従来提案されている前記（1）および（2）の方法では、水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加することにより、 $\gamma$ -NiOOHの生成を抑制し、サイクル寿命特性を向上させているが、飛躍的に寿命特性は改善されない。特に、電池容量が増大、すなわち正極のエネルギー密度が向上するにしたがい、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末の添加効果は減少する。低温（0°C）雰囲気下では、600mAh/cm<sup>3</sup>のエネルギー密度を有する正極を用いたアルカリ蓄電池のサイクル寿命は、200サイクル程度である。この原因是、高エネルギー密度化にともない酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加するだけでは、 $\gamma$ -NiOOHの生成を抑制することは困難であることを示唆している。したがって、活物質粉末の粒子構造あるいは結晶構造を改善する必要がある。

【0006】また、前記（3）の方法では、従来から提案されている方法と同様に、水酸化ニッケル粉末の結晶内部にカドミウム酸化物、亜鉛やカドミウムを固溶体として存在させているため、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を水酸化ニッケルと混合する場合よりも充電時に生成する $\gamma$ -NiOOHは抑制され、サイクル寿命は向上する。しかし、30Å以上の内部繊維細孔の発達を阻止しているため電解液が水酸化ニッケルの粒子内部に浸入しにくく、充放電初期の活物質利用率が70%程度と低い。

【0007】また、電解液が水酸化ニッケルの粒子内部に浸入しにくいため、水酸化ニッケル粒子内部で電解液の不均一化がおこり局部的に電流密度が増大し、 $\gamma$ -NiOOHが生成しやすくなる。その結果、低温（0°C）雰囲気下でのサイクル寿命は、300サイクル程度である。

【0008】また、このような水酸化ニッケルを製造する工程において、硫酸アンモニウムを使用しているため、水酸化ニッケル粉末に不純物としてアンモニウムが存在し、このアンモニウムが電池の自己放電を促進させる。

【0009】本発明はこのような課題を解決するもので、簡単な構成により、充放電初期の活物質利用率が高く、低温でのサイクル寿命特性や自己放電特性に優れた、水酸化ニッケル活物質とニッケル正極およびこれを使ったアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため本発明は、ニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt

%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%となるようにしたものである。

【0011】この水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種を加えて3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着したニッケル正極である。

【0012】さらに、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とするあるいは酸化カドミウムを主成分とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極はカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種を加えた粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23~1.4であり、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0~2.0cm<sup>3</sup>/Ahに保った構成としたものである。

【0013】

【作用】この構成により、すなわち、30Å以上の細孔半径を有する空間体積を全空間体積に対して20~70%とすることにより、電解液の粒子内部への浸入が容易であり、電解液の粒子内部での偏在による $\gamma$ -NiOOHの生成が抑制される。

【0014】さらに、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であることと、電解液の粒子内部への浸入が容易であるため、充放電初期の活物質利用率が向上する。また、ニッケル正極としては本発明の水酸化ニッケル粉末にコバルトおよび水酸化コバルトを添加することで、活物質の利用率が向上し、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムのうちのいずれかを添加することでニッケル正極の膨張が抑制され充放電サイクル寿命が向上する。したがって、本発明の水酸化ニッケル粉末と前記の添加物とを3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着することにより、エネルギー密度が高く、サイクル寿命特性に優れた正極が得られる。

【0015】本発明の正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主成分とするあるいは酸化カドミウムを主成分とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池においては、アルカリ電解液の比重を1.23~1.4にすることで

水酸化ニッケルに対するプロトンの供給が容易になり、初期の充放電効率が向上する。また、電解液量を1.0～2.0 cm<sup>3</sup>/Ahとすることにより、正極と負極およびセパレータ中に電解液を適切に分布させることができ、優れたサイクル寿命を有するアルカリ蓄電池が得られることとなる。

## 【0016】

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。

【0017】(実施例1) 本実施例に用いた水酸化ニッケル粉末は、以下のように作成した。水酸化ニッケル粉末は水酸化ニッケル中にコバルトおよび亜鉛がそれぞれ0.3 wt%および3.5 wt%固溶体として含有した組成とした。硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とを所定の割合で水に溶解させ、ニッケルとコバルトと亜鉛の各イオンが溶解した混合水溶液を作成した。次に、この混合水溶液と水酸化ナトリウムを反応槽に一定量供給しながら温度を35°C、pHを11.3と一定に保ち、激しく攪拌を行い、0.1 μm以下の一次粒子を作成し、この粒子を核にしながら一次粒子が無数に集合し

た水酸化ニッケルを連続的に作成した。

【0018】この水酸化ニッケル粉末を、水酸化ナトリウムや硫酸ニッケル等の金属塩を除去するために50°Cの水中で水洗し、80°Cで乾燥を行い水酸化ニッケル粉末を作成した。

【0019】この方法によると、アンモニウムにより錯体を生成することなしに連続的に水酸化ニッケルを製造することができる。次に、前記と同様な方法で反応槽のpHのみを11.0, 11.1, 11.5および11.6に変化させ、連続的に水酸化ニッケル粉末を作成した。

【0020】図1に示したように、これらの作成した水酸化ニッケル粉末は、一次粒子径は0.1 μm以下である。次に、種々のpH条件で作成した水酸化ニッケルの物性を(表1)に示す。

## 【0021】

【表1】

No.	反応 pH	孔半径分布 / Å	タップ 密度 g/cm <sup>3</sup>	平均粒 子径 μm	比表面積 m <sup>2</sup> /g	空間体 積比 %	全空間体 積 cm <sup>3</sup> /g
A	11.0	10~200	2.3	10.6	8.6	17	0.01
B	11.1	10~200	2.2	15.4	13.7	68	0.017
C	11.3	10~200	2.1	13.3	18.3	43	0.02
D	11.5	10~200	1.9	8.5	22.9	25	0.04
E	11.6	10~200	1.8	6.8	25.6	78	0.06

【0022】(表1)の空間体積比は細孔半径が10～200 Åの全空間体積に対する30 Å以上の空間体積の割合である。また、原子吸光分析によりNo. A～Eの水酸化ニッケル粉末中に含まれるZnおよびCoを分析した結果、Znは3.45 wt% Coは0.32 wt% 含有されている。なお、10 Å以下の細孔分布は窒素ガスの吸着による方法では測定が困難であり、実際には10 Å以下の細孔を有する空間は存在するものと考えられる。また、タップ密度は重量A gの20 ccのメスシリンダーに水酸化ニッケル粉末を充填し、200回タッピング後、メスシリンダーの重量(水酸化ニッケル粉末を含む)B gと水酸化ニッケルの体積D ccを測定し、次式により求めた。タップ密度 = (B-A)/D  
次に、これらのNo. A～Eの5種類の水酸化ニッケル

粉末を用いて以下の方法で正極を作成した。水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末を重量比で100:7:5の割合で混合し、これに水を加えて練合しペースト状にした後、支持体である多孔度95%、面密度300 g/m<sup>2</sup>の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、フッ素樹脂粉末が分散した水溶液に浸漬した。この後再度乾燥後、所定の寸法に切断して1400 mAhの容量を有するニッケル正極を作成した。負極は以下の方法で作成した。合金組成はMnNi3.6Co0.7MnO.4Al0.3(Mnはミッショメタルで希土類元素の混合物)とした。希土類元素の混合物であるミッショメタルMnとNi, Co, Mn, Alの各試料をアーチ炉に入れて、10<sup>-4</sup>～10<sup>-5</sup> torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気下の減圧状態でアーチ

放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために真空中、1050°Cで6時間熱処理を行った。得られた合金塊を粗粉碎後、湿式ボールミルを用いて平均粒子径20 μmの粉末を得た。この粉末を80°Cの7.2 mol水酸化カリウム水溶液中で1時間攪拌しながら処理を施した後、合金粉末から水酸化カリウムを除去するために水洗を行い、乾燥することにより負極に用いる水素吸蔵合金粉末を得た。この水素吸蔵合金粉末に水とカルボキシメチルセルロース(CMC)を加えてペースト状にし、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体へ充填、乾燥、加圧後、所定の寸法に切断し、水素吸蔵合金負極を作成した。セパレータはポリプロピレンとポリエチレンとからなる不織布をスルホン化したスルホン化セパレータを用いた。

【0023】上記のように作成した負極1と正極2とをセパレータ3を介して渦巻き状に旋回し、負極端子を兼ねるケース4に挿入した。その後、比重が1.30である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウムを20g/1溶解したアルカリ電解液を2.4cm<sup>3</sup>注液して、正極端子5と安全弁6を備えた封口板7によりケース4を封口し、正極で電池容量を規制した1400mAhの容量をも

つ4/5Aサイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池を構成した。作成した電池の構造を図2に示した。図中、8は絶縁ガスケット、9は正極2と封口板7とを電気的に接続する正極集電体を示す。正極の水酸化ニッケルが異なる5種類(上記A~Eに対応)の電池を図2と同様な構成で作成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケルの活物質利用率の試験を行った。20°Cの環境下で0.1CmAの充電電流で正極容量すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の150%充電し、1時間休止を行い、0.2CmA一定の放電電流で1.0Vまで連続放電を行った。この方法で充放電を5回繰り返し、各サイクルにおける活物質利用率を算出した。活物質利用率は以下の式で計算した。活物質利用率 = (1.0Vまでの放電容量/水酸化ニッケル理論容量) × 100

(表2)に、A~Eの水酸化ニッケルを用いた電池で活物質利用率を調べた結果を示す。

【0024】

【表2】

No.	利 用 率 / %				
	1サイクル	2サイクル	3サイクル	4サイクル	5サイクル
A	80	82	85	85	85
B	90	92	94	95	95
C	93	95	98	98	98
D	92	94	97	97	97
E	95	93	90	88	86

【0025】(表2)から明らかなようにNo. Aの水酸化ニッケルの利用率は、1サイクル目が80%であり、5サイクル充放電を繰り返した後の利用率は85%である。この原因は30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して17%である。このことは比表面積が8.6m<sup>2</sup>/gで全空間体積が0.01cm<sup>3</sup>/gと小さいことに相関している。したがって、水酸化ニッケル粒子の細孔内部への電解液の浸入が困難であり、その結果、充放電反応に関与する有効な水酸化ニッケルが減少するため、1サイクル目の利用率が80%と低い。また、充放電サイクルを繰り返しても5%程度しか利用率は向上しない。No. Eの水酸化ニッケル粉末は空間体

積比が78%で、比表面積が25.6m<sup>2</sup>/gおよび全空間体積が0.06cm<sup>3</sup>/gである。したがって、この水酸化ニッケル粉末中には電解液が十分含有することが可能であり、1サイクル目の利用率が95%と高い。しかし、タップ密度が1.8g/cm<sup>3</sup>と低いために充填性が低下し充填密度すなわち容量密度が低下する。

【0026】以上のことから、水酸化ニッケルが10~200Åの細孔半径を有し、空間体積比が20~70%であれば優れた活物質利用率を示す。このような特性を有する球状水酸化ニッケルは反応pHを11.3±0.2の範囲に制御することにより得ることができる。なお、BET比表面積や細孔の空間体積は空間体積比に相

関を有し、比表面積と空間体積をそれぞれ本発明のNo. B, C, Dに示した10~20m<sup>2</sup>/gと0.015~0.04cm<sup>3</sup>/gになるように制御することが好ましい。また、水酸化ニッケル粉末のタップ密度や平均粒子径は電極への充填性に重要であり、タップ密度が小さいと水酸化ニッケルの電極への充填密度すなわち容量密度が低下し、実質的な電池容量が低下する。平均粒子径は水酸化ニッケルを含有するペーストの粘性に関係し、適切な粒子径に制御することにより支持体への充填や塗着が可能となる。したがって、タップ密度と平均粒子径はそれぞれ1.9g/cm<sup>3</sup>以上と7~20μmが好ましい。

【0027】(実施例2) 水酸化ニッケル中にアンモニアが残留した場合にNo. Cと同様な構成の電池の自己放電特性がどのように変化するか調べるために、電池内にアンモニアを水酸化ニッケルに対して0.05~0.01wt%を含有するNo. C-1とC-2の電池をそれぞれ作成した。この他は実施例1のNo. Cと同様な電

池構成条件とした。自己放電特性は以下の条件で試験を行った。20℃の雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、1時間休止した後、0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(A)を計算により求めた。次に、20℃の雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、充電状態で45℃の環境下に14日間放置し、その後、20℃の雰囲気下で0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(B)を計算により求めた。次に、自己放電特性を表す容量維持率を次式により求めた。容量維持率(%) = 放電容量(B) / 放電容量(A) × 100

(表3)に本発明のNo. Cの電池と比較例のNo. C-1, C-2の電池の自己放電特性を示す。

【0028】

【表3】

No.	C	C-1	C-2
容量維持率%	75.2	5.0	15.3

【0029】(表3)の結果から明らかなように、アンモニアを含有した場合、高温で放置した場合の容量維持率は低下する。したがって、アンモニアの錯体を作成して水酸化ニッケルを製造する場合、水洗を十分におこなってもアンモニアが水酸化ニッケル粉末中に残留するため自己放電特性は低下する。一方、本発明の水酸化ニッケル粉末は製造過程においてアンモニアを含有しないため優れた自己放電特性を示すこととなる。

【0030】(実施例3) 実施例1のNo. Cと同様な水酸化ニッケル粉末を用い、(表4)に示す組成(重量比)の正極を作成した。正極も実施例1と同様な方法で作成した。

【0031】

【表4】

No.	水酸化ニッケル	コバルト	水酸化コバルト	酸化亜鉛
F	100	0	0	0
G	100	9	0	0
H	100	7	5	0
I	100	7	5	3

【0032】次に、No. F~Iの正極を用い実施例1で用いた負極と組合せ、実施例1と同じ電池を作成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物

質である水酸化ニッケルの活物質利用率と充放電サイクル寿命の試験を行った。活物質利用率は、20℃の環境下で0.1CmAの充電電流で正極容量すなわち水酸化

ニッケル活物質から計算される理論容量の 150% 充電し、1時間休止を行い、0.2 CmA 一定の放電電流で 1.0V まで連続放電を行った。この方法で充放電を2回繰り返し、2サイクル目における活物質利用率を算出した。活物質利用率は次式で計算した。活物質利用率 = (1.0Vまでの放電容量 / 水酸化ニッケル理論容量) × 100

充放電サイクル寿命は、0°Cの環境下で 1 CmA の充電電流で 1.3 時間充電し、その後 1 CmA の放電電流で

N.o.	活物質利用率	サイクル寿命
F	82.3%	590サイクル
G	95.5%	525サイクル
H	95.0%	530サイクル
I	94.8%	750サイクル

【0035】実施例1で示した本発明の水酸化ニッケル粉末を用いた場合においても、(表4)に示した正極組成により活物質利用率や充放電サイクル寿命特性が異なる。N.o. Fの本発明の水酸化ニッケル粉末のみで正極を構成した場合、活物質利用率は 82.3% と低い。一方、本発明の正極 N.o. G～I を用いた場合、活物質利用率は 94.8～95.5% と優れた特性を示すことがわかる。本発明の水酸化ニッケルを用いた場合、利用率を向上させるためにはコバルトあるいは水酸化コバルトを水酸化ニッケルと共存させることが必要である。なお、コバルトと水酸化コバルトの添加量は、実質的な放電容量の点から水酸化ニッケル粉末 100 重量部に対してそれぞれ 4～18 重量部、0～10 重量部の範囲が好ましい。すなわち、コバルトが 4 重量部より低下すると利用率が低下し、実質的な放電容量が低下する。また、18 重量部よりコバルト添加量が増大すると活物質利用率は 95% 以上と良好であるが、充填密度が低下するため実質的な放電容量が低下する。水酸化コバルトの添加量も同様の傾向を示すため、前記の範囲が好ましい。

【0036】充放電サイクル寿命は N.o. F～I の正極組成であれば 0°C の雰囲気下においても 500 回以上の充放電サイクルが可能である。酸化亜鉛を含有した N.o. I の正極を用いた場合、サイクル寿命特性は 750

1.0V まで連続放電を行った。

【0033】この条件で充放電を繰り返し、初期の連続放電時間に対して 60% まで放電時間が低下した時点をサイクル寿命とした。「表5」に N.o. F～I の活物質利用率とサイクル寿命の結果を示す。

【0034】

【表5】

サイクルと非常に良好である。したがって、さらに優れた寿命特性を有するためには酸化亜鉛を水酸化ニッケル粉末と共存させることが必要である。添加量は、水酸化ニッケル 100 重量部に対して 0～10 重量部が適切であり、10 重量部以上添加すると活物質利用率が 90% 以下に低下する。なお、酸化カドミウム・カドミウム・亜鉛等もサイクル寿命を向上させる同様な効果を示し、これらの添加量は、0～10 重量部の範囲が好ましい。

【0037】本実施例では、支持体に面密度が 300 g/m<sup>2</sup> の発泡状ニッケル多孔体を用いたが、面密度が 200～700 g/m<sup>2</sup> の範囲であれば同様な効果を示す。また、発泡状ニッケル多孔体の他に 3 次元多孔体の一種であるパンチングメタルや平板を用いても同様な効果を示す。

(実施例4) 実施例1の N.o. C の水酸化ニッケル粉末と実施例2の N.o. I の正極とを用い、電解液の比重と量を変化させて、実施例1と同様な電池を作成した。作成した電池の N.o. と電解液の比重と液量との関係を

(表6) に示す。これらの電池を用いて実施例3と同じ条件で利用率およびサイクル寿命試験を行った結果もあわせて (表6) に示した。

【0038】

【表6】

No.	電解液比重	電解液量	利用率	サイクル寿命
J	1. 20	2. 4cc	88. 2%	760サイクル
K	1. 23	2. 4cc	93. 5%	770サイクル
L	1. 30	2. 4cc	94. 8%	750サイクル
M	1. 40	2. 4cc	96. 0%	650サイクル
N	1. 43	2. 4cc	93. 2%	450サイクル
O	1. 30	1. 3cc	88. 2%	480サイクル
P	1. 30	1. 4cc	90. 1%	500サイクル
Q	1. 30	2. 0cc	93. 5%	700サイクル
R	1. 30	2. 8cc	94. 8%	800サイクル
S	1. 30	3. 0cc	95. 0%	600サイクル

【0039】No. Jの電池は電解液比重が1. 20と低い場合、利用率は88. 2%となり電池容量が低下する。また、電解液比重が1. 43と高いNo. Nの場合サイクル寿命が450サイクルと低下する。一方、No. K～Mの場合は利用率が93. 5～96%であり、サイクル寿命は650～770と優れた特性を示すことがわかる。したがって、電解液比重はNo. K～Mの電池の1. 23～1. 40の範囲が最適である。電解液量が1. 3ccであるNo. Oの電池は、本発明の水酸化ニッケルに対して液不足であるため、利用率およびサイクル寿命とも低下する。また、電解液量が3. 0ccであるNo. Sの電池は利用率が95%と良好であるがサイクル寿命が2. 8ccの場合よりも低下する。これは、電解液量が多量であるため1CmAの電流値で充電した場合、過充電時に正極から発生する酸素ガスの負極での吸収反応が低下し、安全弁からガスや電解液が漏液しサイクル寿命が低下する。No. P～Rの電池容量は1. 4

AhであるからAh当たりの電解液量はそれぞれ1. 0, 1. 43, 2. 0である。以上のことから、アルカリ電解液の比重は1. 23～1. 40であり、電解液量は1. 0～2. 0cm<sup>3</sup>/Ahであることが好ましい。なお、電解液中に含有する水酸化リチウム(LiOH)は10g/1以下になると、放電電圧が著しく低下することから10g/1以上含有することが好ましい。本実施例では、負極にAB<sub>5</sub>系水素吸蔵合金を用いた場合を示したがチタン系等のAB, AB<sub>2</sub>系水素吸蔵合金やカドミウム負極、亜鉛負極を用いても同様な効果が得られる。

#### 【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明によればニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、3

0 Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%としたものである。

【0041】さらに、水酸化ニッケル粉末を主成分とし、この水酸化ニッケル粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt%含有し、0.1 μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30 Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%である水酸化ニッケル粉末とコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムからなる群のうちの少なくとも一種とから構成されているニッケル正極としたものである。

【0042】また、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとこれらを挿入するケースと安全弁を備えた封口板からなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1~7wt%含有し、0.1 μm以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、30 Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20~70%である水酸化ニッケル

粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23~1.4、電池容量1 Ah当たりの電解液量は1.0~2.0 cm<sup>3</sup>/Ahとしたアルカリ蓄電池である。

【0043】以上のような簡単な構成により、水酸化ニッケル活物質の利用率と低温のサイクル寿命が向上し優れた容量と信頼性を有する水酸化ニッケル、ニッケル正極およびアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。また、粉末作成時にアンモニア等を使用しないため、自己放電特性に優れたアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で作成した球状水酸化ニッケル粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図2】本発明で作成したニッケル・水素蓄電池の断面図

#### 【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 5 安全弁
- 6 封口板

#### フロントページの続き

(72) 発明者 吉井 史彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 海谷 英男  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 津田 信吾  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内